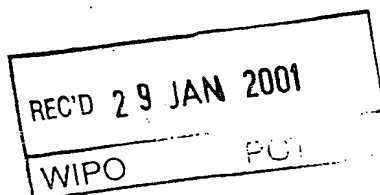




PCT/FR00/03433

4

FR00/3433



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 NOV. 2000

**DOCUMENT DE PRIORITÉ****PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1 a) OUI**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

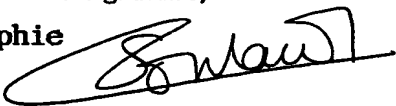
SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30  
<http://www.inpi.fr>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 250899

REMISE DES PIÈCES DATE <b>08-12-99</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>9915570</b> DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>8/12/1999.</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  <b>L'OREAL</b> <b>S. GOULARD - DPI</b> <b>6 RUE SINCHOLLE</b> <b>92585 CLICHY CEDEX</b>	
Vos références pour ce dossier (facultatif) <b>OA99368/SG</b>			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
<input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/> Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° / / Date / /	
<input type="checkbox"/> Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° / / Date / /	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)  <b>Compositions pour la teinture des fibres kératiniques contenant des dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle</b>			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		<b>L'OREAL</b>	
Prénoms			
Forme juridique		<b>S. A.</b>	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	<b>14 RUE ROYALE</b>	
	Code postal et ville	<b>75008</b>	<b>PARIS</b>
Pays		<b>FRANCE</b>	
Nationalité		<b>Française</b>	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>08-12-99</b> LIEU <b>99</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>9915570</b>		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)			<b>0A99368/SG</b>		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			GOULARD		
Prénom			Sophie		
Cabinet ou Société			L'OREAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	6 RUE SINCHOLLE			
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX		
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.84.50			
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88			
Adresse électronique (facultatif)					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) GOULARD Sophie				<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA 99368/LM	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		99 15570	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITIONS POUR LA TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES DERIVES DE PARAPHENYLENEDIAMINE A GROUPEMENT AZETIDINYLE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'OREAL			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		TERRANOVA	
<b>Prénoms</b>		Eric	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	129 rue Victor Hugo	
	<b>Code postal et ville</b>	92270	BOIS COLOMBES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		FADLI	
<b>Prénoms</b>		Aziz	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	5 allée des Maraîchers	
	<b>Code postal et ville</b>	77500	CHELLES
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) MISZPUTEN LAURENT			

L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins un dérivé de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture et le kit de teinture mettant en œuvre cette composition, ainsi que de nouvelles  
5 paraphénylènediamines à groupement azétidinyle.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou  
10 paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés  
15 et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
20 métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

25 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

30

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui

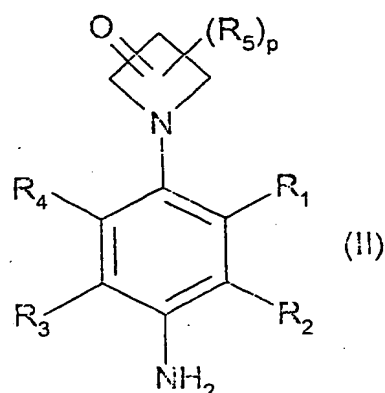
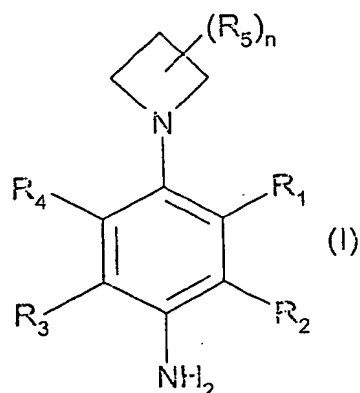
peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Il a déjà été proposé, notamment dans les demandes de brevet WO 98/01106 et EP-A-0 943 614, ainsi que dans les modèles d'utilité DE 299 01 593 et DE 299 02 262 d'utiliser certains dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle à titre de bases d'oxydation, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques. Cependant ces composés ne donnent pas toujours satisfaction notamment en ce qui concerne la puissance des colorations obtenues, leur sélectivité ou bien encore leur résistance aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques sur lesquelles sont réalisées ces colorations.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que certains dérivés de paraphénylènediamino à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) définies ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, mais en outre qu'ils conduisent à des colorations particulièrement puissantes et peu sélectives. Ils permettent de plus d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formule (I) et (II) suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans lesquelles :

- 5 -  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkényle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcynyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )carbamyle ; un radical
- 10 amino ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )amino ; un radical dialkyl( $C_1-C_6$ )amino ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxy ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyano ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio ; un radical formyle ; un radical  $CH=NR_6$  ; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi
- 15 l'oxygène, l'azote et le soufre ;
- $R_6$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou
- 20 de soufre ;
- $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;
- $p$  est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

25 étant entendu que :



- dans la formule (I), lorsque  $n = 1$  et que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux  $R_1$  à  $R_4$  représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux  $R_1$  à  $R_4$  est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque  $n = 1$ , et que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, et que  $R_2$  et  $R_3$  représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux  $R_1$  ou  $R_4$  représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou un radical alkoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , alors l'autre radical  $R_1$  ou  $R_4$  ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué.

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et peu sélectives, présentant en outre d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention permettent de plus d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs.

- 20 Dans les formules (I) et (II) ci-dessus, les atomes d'halogène sont choisis parmi le brome, le chlore, l'iode et le fluor, et l'expression alkyle en  $C_1-C_6$  signifie une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 6 atomes de carbone et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, acylamino, carbamate, uréido, ou bien encore par un hétérocycle saturé ou insaturé à 5 ou 6 chaînons. Les radicaux hydroxy et/ou amino contenus dans ladite chaîne alkyle pouvant eux-mêmes être substitués ou non par un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_1-C_6$ .

30 Parmi les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et (II) ci-dessus, utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
  - la 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
  - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
  - 5 - l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - la 2-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
  - l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - la 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
  - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - 10 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
  - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
  - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
  - 15 - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
  - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
  - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
  - la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
  - 20 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-fluoro-phénylamine ;
  - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-4-oxo-2-carboxylique ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et (II), on préfère plus particulièrement :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- 30 - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
- la 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 1-(5-amino-2-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(2-amino-5-azétidin-1yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

5 et leurs sels d'addition avec un acide.

Le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids  
10 total de la composition tinctoriale, et encore plus, préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour  
15 solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,  
20 ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

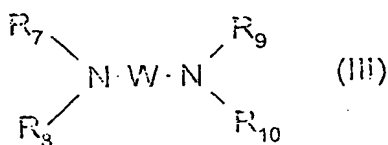
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la  
25 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être  
30 ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

5

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (III) suivante :



10

dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> et R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15

Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en œuvre les composés de formules (I) et/ou (II).

20

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

25

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le

30

1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

- 10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des composés de formules (I) et/ou (II) telles que définis ci-dessus et des coupleurs définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle, et qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les
- 15 paraphénylènediamines différentes des composés de formules (I) et (II) conformes à l'invention, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl
- 25 paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl
- 30 paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)

paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

15 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

30

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 5 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2 359 399 ; JP 88-169 571 ; JP 05 163 124 ; EP 0 770 375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 15 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5- 20 diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine- 25 3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre 30 tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet

WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le  
 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) pyrazole, le  
 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino  
 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino  
 5 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le  
 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl  
 pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino  
 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le  
 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl  
 10 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le  
 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl  
 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le  
 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino  
 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino  
 15 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent  
 de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition  
 tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de  
 20 ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre  
 des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), (II),  
 coupleurs et bases d'oxydation additionnelles) sont notamment choisis parmi les  
 25 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les  
 tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou  
 plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants  
 30 nitrés de la série benzénique.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers  
 adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des



cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

10 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

25 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

30 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu

approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

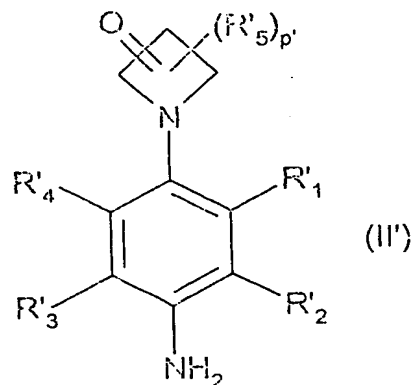
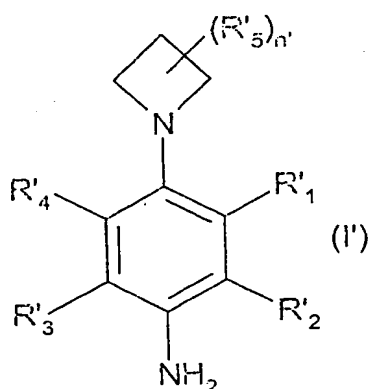
Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie

ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

5

Certains dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I) et (II), utilisés à titre de base d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

- 10 Ces nouveaux dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, répondent aux formules (I') et (II') suivantes :



15

dans lesquelles :

- R'1, R'2, R'3, R'4 et R'5, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkenyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcynyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ; un radical dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio ; un radical formyle ; un radical CH=NHR'6 ; ou

un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;

5 - R<sub>6</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;

- n' est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;

10 - p' est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

étant entendu que :

15 - dans la formule (I), lorsque n' = 1 et que R'<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'<sub>1</sub> à R'<sub>4</sub> représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux R'<sub>1</sub> à R'<sub>4</sub> est différent d'un atome d'hydrogène ;

20 - dans la formule (I), lorsque n' = 1, et que R'<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, et que R'<sub>2</sub> et R'<sub>3</sub> représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux R'<sub>1</sub> ou R'<sub>4</sub> représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un radical alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alors l'autre radical R'<sub>1</sub> ou R'<sub>4</sub> ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué ;

à l'exclusion :

25 - de la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;

- de la 3-fluoro-4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;

- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;

30 - du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2[1,3]-dioxolan-2-yl-4-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;

- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-carboxylique ;

- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester méthane sulfonique ;

- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester toluène-4-sulfonique ;
- du 1-(4-amino-phényl)-4-méthyl-4-phényl-azétidin-2-one ; et de leurs sels d'addition avec un acide.

5

Les composés spécifiquement exclus de l'objet des formules (I') et (II') ci-dessus sont connus dans le domaine pharmaceutique, notamment comme agents antimicrobiens, (voir en particulier la demande de brevet WO 99/12914 et Nicolaus et al, Helvética Chimi. Acta, Vol48, Fascicule n°8, (1965), N°200-201, pages 1867-1885).

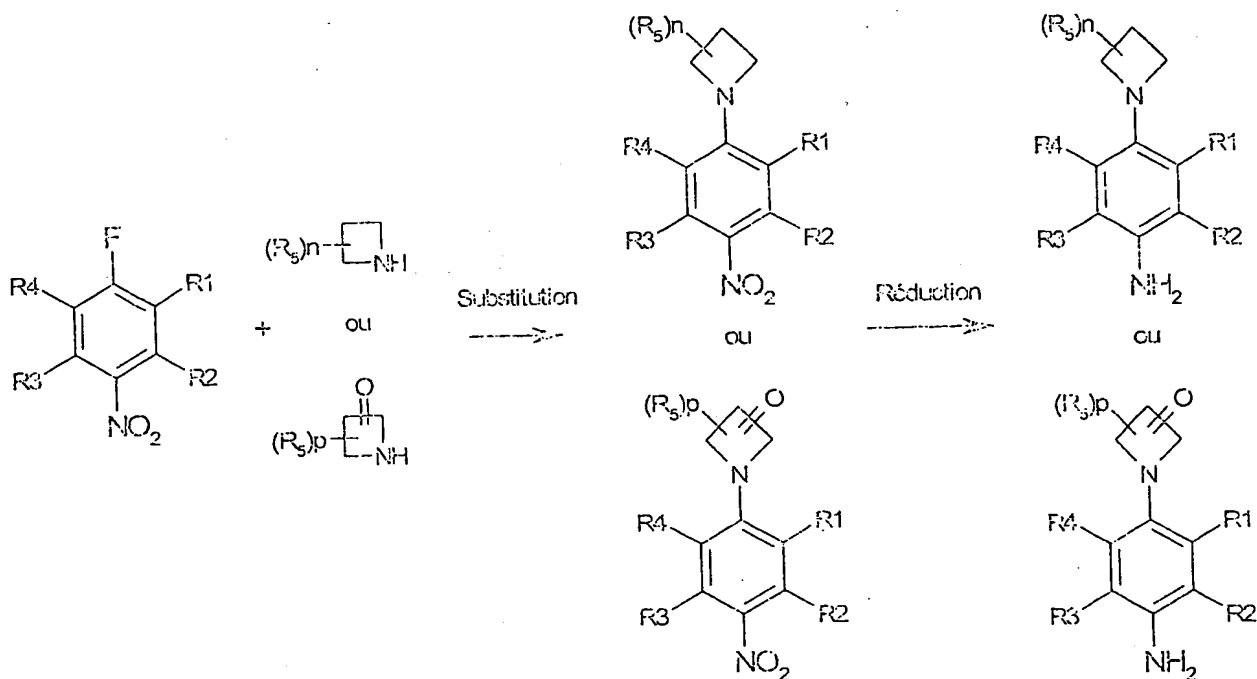
10

Parmi les composés de formules (I') et (II') ci-dessus on peut notamment citer :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
  - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - 15 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
  - la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
  - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
  - l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - 20 - la 2-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
  - l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - le 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
  - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
  - 25 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
  - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
  - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - 30 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
  - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
  - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Les sels d'addition avec un acide des composés de formules (I') et (II') peuvent être choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

- 5 Les composés de formules (I') et (II') conformes à l'invention peuvent être préparés selon le schéma de synthèse suivant :



- 10 Pour l'étape de substitution, on peut utiliser des méthodes bien connues dans la littérature consistant par exemple à effectuer une réaction de substitution d'une amine de type azétidinyle sur un dérivé benzénique de type p-halogéno nitrobenzène comme par exemple un p-fluoro nitrobenzène. On utilise des méthodes classiques de substitution telles que décrites dans la littérature. On
- 15 peut s'inspirer par exemple des méthodes décrites dans les références suivantes :

- Tetrahedron, 51(22), 6167, 1995
- Synthesis, 12, 1147, 1990
- 20 - J. Med. Chem., 33(7), 2045, 1990
- J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 6, 1331, 1988

- J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 3, 549, 1988
- Liebig's Ann. Chem, 4, 343, 1988
- Chem. Pharm. Bull., 33(5), 1826, 1985

5 Les dérivés nitrés ainsi obtenus peuvent être réduits selon des méthodes connues, voir en particulier R. Hemmer, W. Lürken, dans Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", vol.E16d, p 815ff. On préférera utiliser des métaux comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou le nickel (Ni) en présence de donneur d'hydrogène comme le formiate d'ammonium, l'acide formique ou encore  
10 le cyclohexène à la place de l'hydrogène (S.Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 91, 1988). On pourra également utiliser des métaux comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou le fer (Fe), en milieu acide tel que l'acide chlorhydrique aqueux ou l'acide acétique aqueux, éventuellement avec addition d'un solvant organique comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofuranne.

15

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I), (II), (I') et (II'), ci-dessus à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

20

L'exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention.

## EXEMPLE

Exemple de préparation n°1 : Synthèse de la 4-azétidin-1-yl-phénylamine5 a) Première étape : préparation de la 1-(4-nitro-phényl)-azétidine

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule d'introduction et d'un thermomètre, on a introduit 20 ml d'éthanol, 20 mmole de 1-fluoro-4-nitrobenzène et on a coulé 22 mmole d'azétidine en 10 minutes. On a maintenu l'agitation pendant 1 heure.

On a filtré le produit qui a cristallisé, on l'a essoré, lavé à l'alcool et séché sous vide.

On a récupéré le produit attendu sous la forme d'aiguilles d'un composé jaune brillant avec un rendement de 73%.

15

b) Deuxième étape : réduction de la 1-(4-nitro-phényl)-azétidine

2.5 g de 1-(4-nitro-phényl)-azétidine obtenu ci-dessus à l'étape précédente ont été réduits dans des conditions de transfert d'hydrogène dans 30 ml d'éthanol et 30 ml de cyclohexène en présence de 1g de palladium sur charbon contenant 5% d'eau.

Le milieu réactionnel a été porté au reflux pendant une heure, le catalyseur a été éliminé par filtration et deux équivalents d'acide chlorhydrique ont été ajoutés à zéro degré. Le composé réduit a cristallisé par dilution à l'éther diisopropylique.

Après séchage, on a récupéré le produit attendu sous la forme d'un composé blanc, avec un rendement de 93%.

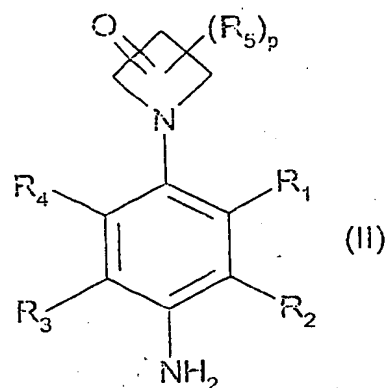
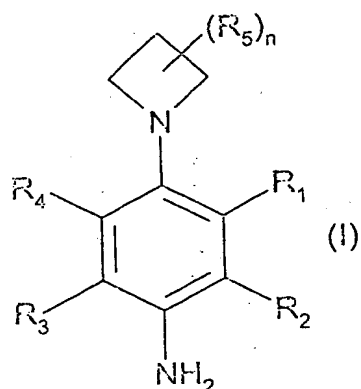
25

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  ppm était la suivante : 2,59 (2H, multiplet) ; 4,13 (4H, triplet) ; 7,48 (4H, multiplet)



## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formule (I) et (II) suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans lesquelles :

- $R_1, R_2, R_3, R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical alkényle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcynyle en  $C_2-C_6$  ; un radical alcoxy en  $C_1-C_6$  ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl( $C_1-C_6$ )carbamyle ; un radical N,N-dialkyl( $C_1-C_6$ )carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )amino ; un radical dialkyl( $C_1-C_6$ )amino ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carboxy ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en  $C_1-C_6$  ; un radical cyano ; un radical alkyl( $C_1-C_6$ )thio ; un radical formyle ; un radical  $CH=NHR_6$  ; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;
- $R_6$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$  ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényl, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons

25

contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;

- n est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;
- 5 - p est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque  $n = 1$  et que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux  $R_1$  à  $R_4$  représente un radical amino substitué ou non, alors au moins un des autres radicaux  $R_1$  à  $R_4$  est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque  $n = 1$ , et que  $R_5$  représente un atome d'hydrogène, et que  $R_2$  et  $R_3$  représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux  $R_1$  ou  $R_4$  représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou un radical alkoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_3$ , alors l'autre radical  $R_1$  ou  $R_4$  ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué.
- 20 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que dans les formules (I) et (II), les atomes d'halogène sont choisis parmi : le brome, le chlore, l'iode et le fluor.
- 3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) ou (II) sont choisis parmi :
  - la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
  - l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
  - 30 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
  - l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;
  - l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

- la 2-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
  - l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - le 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
  - l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - 5 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
  - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
  - l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
  - 10 - l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
  - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
  - la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;
  - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;
  - la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
  - 15 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-fluoro-phénylamine ;
  - l'acide 1-(amino-phényl)-azétidin-4-oxo-2-carboxylique ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les  
 20 dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) ou (II)  
 sont choisis parmi :

- la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;
- 25 - la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;
- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;
- la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;
- le 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- 30 - le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;
- le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;
- l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamines à groupement azétidinyle de formules (I) et/ou (II) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de 0,005 à 6% en poids du poids total de la composition tinctoriale.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 2-méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.
9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines différentes des composés de formules (I) et (II) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 4, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols  
10 et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12% en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorures, les bromures, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

20

14. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au  
25 moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

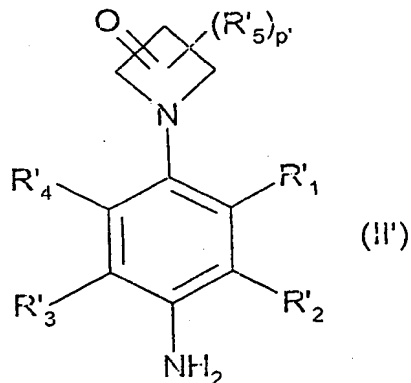
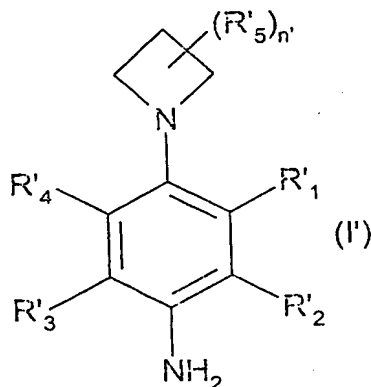
30

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'agent oxydant présent dans la composition oxydante est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides, et les enzymes.

16. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

5

17. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I') et (II') suivantes, et leurs sels d'addition avec un acide :



10

dans lesquelles :

- R'<sub>1</sub>, R'<sub>2</sub>, R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> et R'<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alkényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcynyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical carbamyle ; un radical carboxamide ; un radical N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbamyle ; un radical amino ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ; un radical dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyle ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carboxy ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonyloxy ; un radical trifluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un radical cyano ; un radical alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)thio ; un radical formyle ; un radical CH=NHR'<sub>6</sub> ; ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le soufre ;

15

20

25

- R'<sub>6</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; un cycle aromatique tel que par exemple un cycle phényle, ou un cycle hétéroaromatique à 5 ou 6 chaînons

contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre ;

- n' est un nombre entier compris entre 1 et 3 inclusivement ;
- 5 - p' est un nombre entier égale à 1 ou 2 ;

étant entendu que :

- dans la formule (I), lorsque  $n' = 1$  et que  $R'_5$  représente un atome d'hydrogène et que un des radicaux  $R'_1$  à  $R'_4$  représente un radical amino substitué ou non, alors  
10 au moins un des autres radicaux  $R'_1$  à  $R'_4$  est différent d'un atome d'hydrogène ;
- dans la formule (I), lorsque  $n' = 1$ , et que  $R'_5$  représente un atome d'hydrogène, et que  $R'_2$  et  $R'_3$  représentent simultanément un atome d'hydrogène et que un des radicaux  $R'_1$  ou  $R'_4$  représente également un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou un  
15 radical alkoxy( $C_1-C_6$ )alkyle en  $C_1-C_6$ , alors l'autre radical  $R'_1$  ou  $R'_4$  ne peut représenter un hétérocycle à 5 chaînons substitué ou non substitué, ni un cycle phényle substitué ou non substitué ;

à l'exclusion :

- 20 - de la 4-azétidin-1-yl-3-fluoro-phénylamine ;
- de la 3-fluoro-4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2-oxo-azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- du di-éthylester de l'acide 1-(4-amino-phényl)-2[1,3]-dioxolan-2-yl-4-oxo-  
25 azétidin-3,3-dicarboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-carboxylique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester méthane sulfonique ;
- de l'acide 1-(4-amino-phényl)-4-oxo-azétidin-2-yl-méthylester toluène-4-  
30 sulfonique ;
- du 1-(4-amino-phényl)-4-méthyl-4-phényl-azétidin-2-one ; et de leurs sels d'addition avec un acide.

18. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle selon la revendication 17, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

la 4-azétidin-1-yl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

5 - le 1-(4-amino-phényl)-azétidin-2-carboxamide ;

- la 4-azétidin-1-yl-3-méthyl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-2-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

- la 4-azétidin-1-yl-2-méthyl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-3-méthyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

10 - la 2-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;

- l'acide 1-[4-amino-3-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 2-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthanol ;

- l'acide 1-[4-amino-2-(2-hydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 1-(5-amino-2-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;

15 - l'acide 1-[4-amino-2-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

- le 1-(2-amino-5-azétidin-1-yl-phényl)-éthane-1,2-diol ;

- l'acide 1-[4-amino-3-(1,2-dihydroxyéthyl)-phényl]azétidin-2-carboxylique ;

- la 4-azétidin-1-yl-3-diméthylaminométhyl-phénylamine ;

- l'acide 1-(4-amino-2-diméthylaminométhyl-phényl)-azétidin-2-carboxylique ;

20 - la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-phénylamine ;

- la 4-[2-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-3-méthyl-phénylamine ;

- la 4-[3-(2-méthoxy-éthoxy)-azétidin-1-yl]-2-méthyl-phénylamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

25 19. Dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle selon la revendication 17 ou 18, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les phosphates et les acétates.

30 20. Utilisation des dérivés de paraphénylènediamine à groupement azétidinyle de formules (I), (II), (I') et (II') tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 17 à 19, à titre de base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.